

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-068529

(43)Date of publication of application : 11.03.1994

(51)Int.Cl.

G11B 9/02  
// H01B 5/14

(21)Application number : 05-086509

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 13.04.1993

(72)Inventor : SESHYU BII DESUU  
IN KEI YUU  
CHII KEI KUOOKU  
DEIRITSUPU BIJIE

(30)Priority

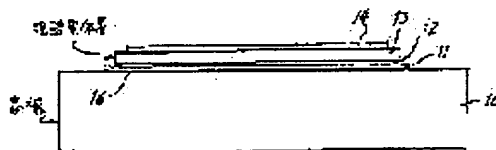
Priority number : 92 868045 Priority date : 13.04.1992 Priority country : US

## (54) MULTILAYERED ELECTRODE FOR FERROELECTRIC ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To solve the fatigue problem low voltage breakdown problem and aging problem in a ferroelectric capacitor.

CONSTITUTION: The ferroelectric element is constituted by using a lower layer electrode 11 constituted of a conductive oxide, such as RuOx, on a substrate 10 consisting of silicon or silicon dioxide. A ferroelectric layer 13 consisting of a ferroelectric material, such as lead zirconate titanate (PZT) is deposited on the lower layer electrode 11 and a conductive intermediate layer 12 is formed at the boundary between the ferroelectric layer 13 and the lower layer electrode 11. This intermediate layer 12 is formed by the reaction between the ferroelectric material and the recording material, by which  $Pb_2Ru_2O_{7-x}$  is formed in this embodiment. The conductive upper layer electrode 14 is deposited on the ferroelectric layer 13. This upper layer recording 14 may be formed of metal. The formation of this electrode of a material of the same type as the material of the lower layer electrode 11 is possible as well. A second intermediate layer can be formed at the boundary in such a case.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.02.1997

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3095574

[Date of registration] 04.08.2000

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-68529

(43)公開日 平成6年(1994)3月11日

(51)IntCl<sup>5</sup>

G11B 9/02

// H01B 5/14

識別記号

庁内整理番号

9075-5D

Z

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数20(全 11 頁)

(21)出願番号 特願平5-86509

(22)出願日 平成5年(1993)4月13日

(31)優先権主張番号 07/868, 045

(32)優先日 1992年4月13日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72)発明者 セシュ ビー. デスー

アメリカ合衆国 バージニア 24061-

0237, ブラックスバーグ, バージニア

ポリテクニク インスティテュート アンド

ステイト ユニバーシティ, ホールデ

ン ホール 201

(74)代理人 弁理士 山本 秀策

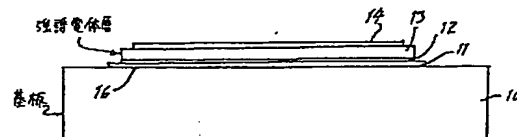
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 強誘電性素子のための多層電極

(57)【要約】

【目的】 強誘電性コンデンサにおける劣化問題を克服する。特に、強誘電性コンデンサにおける疲労問題、低電圧ブレイクダウン問題、及びエージング問題を克服する。

【構成】 強誘電性素子が、シリコン又は二酸化シリコンなどの基板10上のRuO<sub>4</sub>などの導電性酸化物から構成される下層電極11を用いて構成される。鉛ジルコネートチタネート(PZT)などの強誘電体材料からなる強誘電体層13が下層電極11上に堆積され、導電性中間層12が強誘電体層13と下層電極11との間の界面に形成される。この中間層12は強誘電体材料と電極材料との間の反応によって生成され、ここではPb, Ru, O<sub>4</sub>となる。導電性上層電極14が強誘電体層13上に堆積される。この上層電極14は金属とすることができる。或いは、下層電極11と同じタイプの材料とすることもできる。この場合、第2の中間層が界面に形成され得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 基板、

(b) 該基板上の、導電性酸化物から構成されるセラミック下層電極、

(c) 該下層電極の上にある強誘電体材料からなる強誘電体層、

(d) 該下層電極と該強誘電体材料の膜との間にあって、該導電性酸化物及び該強誘電体材料の元素の導電性化合物から構成される導電性中間層、及び

(e) 該強誘電体材料の膜の上にある導電性上層電極を備えている強誘電性素子。

【請求項2】 前記強誘電体材料が、鉛ジルコネートチタネート、及び $ABO_3$ 型又は $AB'B''O_3$ 型の強誘電性化合物からなる群から選択され、AはPb、Ba、Bi、La、Li及びSrからなる群に属し、BはTi、Nb、Ta、Mg、Sn、W及びZrからなる群に属する請求項1に記載の強誘電性素子。

【請求項3】 前記下層電極が $RuO_x$ 、 $ReO_x$ 、 $RhO_x$ 、 $IrO_x$ 、及び $OsO_x$ からなる群から選択される導電性酸化物である請求項1に記載の強誘電性素子。

【請求項4】 前記導電性中間層が、前記下層電極と前記強誘電体材料との間の反応によって形成される $A_2M_2O_7$ 型、 $A_2M_2O_6$ 型及び $AMO_3$ 型の化合物からなる群から選択される導電性化合物から構成されており、ここで、AはPb、Bi、Ba、Sr、Li、及びLaからなる群から選択され、MはRu、Re、Rh、Ir及びOsからなる群から選択される請求項1に記載の強誘電性素子。

【請求項5】 前記下層電極が、 $RuO_x$ 、 $ReO_x$ 、 $RhO_x$ 、 $IrO_x$ 、及び $OsO_x$ からなる群から選択される導電性酸化物であり、前記強誘電体材料が、鉛ジルコネートチタネート、及び $ABO_3$ 型の強誘電性化合物からなる群から選択され、AはPb、Ba、Bi、Li、La又はSrからなる群に属し、BはTi、Nb、Ta、Mg、Sn、W又はZrからなる群に属する請求項4に記載の強誘電性素子。

【請求項6】 前記上層電極が、Pd、Pt、W、Au及びAgからなる群から選択される金属から構成される請求項1に記載の強誘電性素子。

【請求項7】 前記強誘電体層と前記上層電極との間に配置され、導電性化合物から構成される第2の中間層を備えている請求項1に記載の強誘電性素子。

【請求項8】 前記第2の中間層が前記導電性中間層と同じ材料から構成される請求項7に記載の素子。

【請求項9】 前記基板が、シリコン、サファイヤ、酸化シリコン、酸化シリコンコーティングを有するシリコン、及びガリウム砒素からなる群から選択される材料から構成される請求項1に記載の素子。

【請求項10】 前記強誘電体層、下層電極及び上層電極が、スパッタリング法、CVD法、ゾルゲル法、電

子ビーム蒸着法、有機金属分解法及びレーザアブレーション法の類の技術によって堆積される請求項1に記載の強誘電性素子。

【請求項11】 強誘電性素子を作製する方法であって、

(a) 基板の表面領域上に導電性酸化物を堆積してセラミック下層電極を形成する工程、

(b) 該下層電極上に強誘電体材料からなる強誘電体層を堆積する工程、

(c) 該下層電極及び該強誘電体層をアニールして該下層電極と該強誘電体層との界面に導電性化合物を生成して導電性中間層を形成する工程、及び

(d) 該強誘電体層の上に導電性上層電極を堆積する工程を包含する方法。

【請求項12】 前記強誘電体材料が、鉛ジルコネートチタネート、及び形態 $ABO_3$ 又は $AB'B''O_3$ の強誘電性化合物からなる群から選択され、AはPb、Ba、Bi、Li、La又はSrからなる群に属し、BはTi、Nb、Ta、Mg、Sn、W又はZrからなる群に属する請求項11に記載の方法。

【請求項13】 前記下層電極が $RuO_x$ 、 $ReO_x$ 、 $RhO_x$ 、 $IrO_x$ 、及び $OsO_x$ からなる群から選択される導電性酸化物である請求項11に記載の方法。

【請求項14】 前記導電性中間層が、前記下層電極と前記強誘電体間の反応によって形成される $A_2M_2O_7$ 型、 $A_2M_2O_6$ 型又は $AMO_3$ 型の化合物からなる群から選択される導電性化合物から構成されており、ここで、AはPb、Ba、Sr、及びLaからなる群から選択され、MはRu、Re、Rh、Ir及びOsからなる群から選択される請求項11に記載の方法。

【請求項15】 前記下層電極が、 $RuO_x$ 、 $ReO_x$ 、 $RhO_x$ 、 $IrO_x$ 、及び $OsO_x$ からなる群から選択される導電性酸化物であり、前記強誘電体材料が、鉛ジルコネートチタネート、及び $ABO_3$ 型の強誘電性化合物からなる群から選択され、AはPb、Ba、Bi、Li、La又はSrからなる群に属し、BはTi、Nb、Ta、Mg、Sn、W又はZrからなる群に属する請求項14に記載の方法。

【請求項16】 前記上層電極が、Pd、Pt、W、Au及びAgからなる群から選択される金属から構成される請求項11に記載の方法。

【請求項17】 前記強誘電体層と前記上層電極との間に配置され、導電性化合物から構成される第2の中間層を形成する工程を包含する請求項11に記載の方法。

【請求項18】 前記第2の中間層が前記導電性中間層と同じ材料から構成される請求項17に記載の方法。

【請求項19】 前記基板が、シリコン、サファイヤ、酸化シリコン、酸化シリコンコーティングを有するシリコン、及びガリウム砒素からなる群から選択される材料から構成される請求項11に記載の方法。

【請求項20】 前記堆積する工程が、スパッタリング法、CVD法、ゾルゲル法、電子ビーム蒸着法、有機金属分解法及びレーザアブレーション法の類の技術によって行われる請求項11に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、強誘電性メモリ素子に関し、特に、強誘電体材料からなる不揮発性ダイナミックランダムアクセスメモリアプリケーションのための多層電極に関する。

【0002】

【従来の技術】 強誘電体が、情報の不揮発性記憶装置のための将来性のある材料として認識されてから久しい。これらの材料は本質的に誘電体であり、適切な電界の印加によって反転され得る自発分極を示す。これらの材料における分極Pは、外部電界Eにヒステリシスの応答し、それによって材料は電界が除去された後も残留する双安定特性（分極の2つの異なる状態）を示す。強誘電体が不揮発性メモリ記憶装置に適切であるのは、このヒステリシス特性のためである。強誘電体の誘電性及び双安定特性を示す特性を、材料の分極状態に基づいて2値デジタル情報を記憶する強誘電性コンデンサを作製するために利用することができる。これによって、現在のSi及びGaAs超大規模集積回路技術へ強誘電体コンデンサを組み込んで商用不揮発性ランダムアクセスメモリを作製する可能性が開かれる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、商業上実行可能なメモリ製品を利用可能とするためには、多くの問題を克服しなければならない。これらの問題のうち主要なもの1つに、強誘電性素子の劣化特性がある。劣化特性には、疲労、低電圧ブレイクダウン（絶縁破壊）、及びエージングがある。これらの劣化特性の共通の原因は、材料中の欠陥と、強誘電性コンデンサ内の強誘電体と電極との界面／粒界との間の反応である。

【0004】 疲労の問題を考慮すると、強誘電体では、分極が反転すると、その分極が幾分失われる。これは疲労劣化として公知であり、高品質の強誘電体膜を形成する際には、主要な障害の1つとなる。疲労は、強誘電体と電極との界面での欠陥の混入が原因となって起こる。非対称の電極と強誘電体との界面及び／又はバルク中の不均一なドメイン分布が、極性を反転する際の非対称分極を引き起こす。その結果、内部電界の相違を引き起こるので、空格子点及び可動不純物イオンなどの欠陥が事実上単方向に移動する。電極と強誘電体との界面は化学的に不安定であるので、バルクの強誘電体に関連するこれらの欠陥は、電位エネルギーがより低い位置に移動する。その結果、これらの界面での欠陥混入が発生する

(Yooら、「Fatigue Modeling of Lead Zirconate Titanate Thin Films」、Jour. Material Sci. and Engin

ringを参照)。この混入が強誘電体中の分極損失を引き起こす。

【0005】 欠陥によって引き起こされるこの問題を克服するためには、欠陥集中、界面への欠陥マイグレーション、界面での欠陥混入、及び界面自体の状態を制御する必要がある。格子の不整合、接着の悪さ、及び電極と強誘電体との間の仕事関数の大きな差分によって、界面が化学的に不安定となる。従って、格子不整合、仕事関数の差分、及び界面での接着問題を低減することのできる適当な電極を選択する必要がある。現存し、一般に用いられているPt、Au等の金属電極はこれらの基準を満たしていない。その理由は、電極（金属）と強誘電体（セラミック）との間の結晶構造の大きな相違であり、仕事関数の差分である。欠陥マイグレーション及び混入を制御するためには、電極と強誘電体との間の急激な組成の勾配を低減することが必要である。

【0006】 本発明は、上記従来技術の問題点を解決するためになされたものであり、強誘電性コンデンサにおける劣化問題を克服することのできる電極を提供することを目的とする。特に、本発明は、強誘電性コンデンサにおける疲労問題を克服することのできる電極を提供することを目的とする。又、本発明は、強誘電性コンデンサにおける低電圧ブレイクダウン問題を克服することのできる電極を提供することを目的とする。更に、本発明は、強誘電性コンデンサにおけるエージング問題を克服することのできる電極を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の強誘電性素子は、(a) 基板、(b) 該基板上の、導電性酸化物から構成されるセラミック下層電極、(c) 該下層電極の上にある強誘電体材料からなる強誘電体層、(d) 該下層電極と該強誘電体材料の膜との間にあって、該導電性酸化物及び該強誘電体材料の元素の導電性化合物から構成される導電性中間層、及び(e) 該強誘電体材料の膜の上にある導電性上層電極を備えており、そのことによつて上記目的が達成される。

【0008】 前記強誘電体材料が、鉛ジルコネートチタネート、及び $ABO_3$ 型又は $AB''B''O_3$ 型の強誘電性化合物からなる群から選択され、AはPb、Ba、Bi、La、Li及びSrからなる群に属し、BはTi、Nb、Ta、Mg、Sn、W及びZrからなる群に属していてもよい。

【0009】 前記下層電極が $RuO_x$ 、 $ReO_x$ 、 $RhO_x$ 、 $IrO_x$ 、及び $OsO_x$ からなる群から選択される導電性酸化物であってもよい。

【0010】 前記導電性中間層が、前記下層電極と前記強誘電体材料との間の反応によって形成される $A_2M_2O_7$ 型、 $A_2M_2O_6$ 型及び $AMO_2$ 型の化合物からなる群から選択される導電性化合物から構成されており、ここで、AはPb、Bi、Ba、Sr、Li、及びLaから

なる群から選択され、MはRu、Re、Rh、Ir及びOsからなる群から選択されていてもよい。

【0011】前記下層電極が、RuO<sub>x</sub>、ReO<sub>x</sub>、RhO<sub>x</sub>、IrO<sub>x</sub>、及びOsO<sub>x</sub>からなる群から選択される導電性酸化物であり、前記強誘電体材料が、鉛ジルコネートチタネート、及びABO<sub>3</sub>型の強誘電性化合物からなる群から選択され、AはPb、Ba、Bi、Li、La又はSrからなる群に属し、BはTi、Nb、Ta、Mg、Sn、W又はZrからなる群に属していてもよい。

【0012】前記上層電極が、Pd、Pt、W、Au及びAgからなる群から選択される金属から構成されていてもよい。

【0013】前記強誘電体層と前記上層電極との間に配置され、導電性化合物から構成される第2の中間層を備えていてもよい。

【0014】前記第2の中間層が前記導電性中間層と同じ材料から構成されていてもよい。

【0015】前記基板が、シリコン、サファイヤ、酸化シリコン、酸化シリコンコーティングを有するシリコン、及びガリウム砒素からなる群から選択される材料から構成されていてもよい。

【0016】前記強誘電体層、下層電極及び上層電極が、スパッタリング法、CVD法、ゾルゲル法、電子ビーム蒸着法、有機金属分解法及びレーザアブレーション法の類の技術によって堆積されてもよい。

【0017】本発明の強誘電性素子を作製する方法は、(a)基板の表面領域上に導電性酸化物を堆積してセラミック下層電極を形成する工程、(b)該下層電極上に強誘電体材料からなる強誘電体層を堆積する工程、

(c)該下層電極及び該強誘電体層をアニールして該下層電極と該強誘電体層との界面に導電性化合物を生成して導電性中間層を形成する工程、及び(d)該強誘電体層の上に導電性上層電極を堆積する工程を包含しており、そのことによって上記目的が達成される。

【0018】前記強誘電体材料が、鉛ジルコネートチタネート、及び形態ABO<sub>3</sub>又はAB'B''O<sub>3</sub>の強誘電性化合物からなる群から選択され、AはPb、Ba、Bi、Li、La又はSrからなる群に属し、BはTi、Nb、Ta、Mg、Sn、W又はZrからなる群に属していてもよい。

【0019】前記下層電極がRuO<sub>x</sub>、ReO<sub>x</sub>、RhO<sub>x</sub>、IrO<sub>x</sub>、及びOsO<sub>x</sub>からなる群から選択される導電性酸化物であってもよい。

【0020】前記導電性中間層が、前記下層電極と前記強誘電体間の反応によって形成されるA<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>7</sub>型、A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>9</sub>型又はAMO<sub>2</sub>型の化合物からなる群から選択される導電性化合物から構成されており、ここで、AはPb、Ba、Sr、及びLaからなる群から選択され、MはRu、Re、Rh、Ir及びOsからなる群から選

択されていてもよい。

【0021】前記下層電極が、RuO<sub>x</sub>、ReO<sub>x</sub>、RhO<sub>x</sub>、IrO<sub>x</sub>、及びOsO<sub>x</sub>からなる群から選択される導電性酸化物であり、前記強誘電体材料が、鉛ジルコネートチタネート、及びABO<sub>3</sub>型の強誘電性化合物からなる群から選択され、AはPb、Ba、Bi、Li、La又はSrからなる群に属し、BはTi、Nb、Ta、Mg、Sn、W又はZrからなる群に属していてもよい。

10 【0022】前記上層電極が、Pd、Pt、W、Au及びAgからなる群から選択される金属から構成されていてもよい。

【0023】前記強誘電体層と前記上層電極との間に配置され、導電性化合物から構成される第2の中間層を形成する工程を包含していてもよい。

【0024】前記第2の中間層が前記導電性中間層と同じ材料から構成されていてもよい。

20 【0025】前記基板が、シリコン、サファイヤ、酸化シリコン、酸化シリコンコーティングを有するシリコン、及びガリウム砒素からなる群から選択される材料から構成されていてもよい。

【0026】前記堆積する工程が、スパッタリング法、CVD法、ゾルゲル法、電子ビーム蒸着法、有機金属分解法及びレーザアブレーション法の類の技術によって行われてもよい。

【0027】

【作用】本発明の一実施例によれば、セラミック下層電極の多層電極システムを用いることによって上記及びその他の目的が達成される。セラミック下層電極は、強誘電体層の強誘電体材料と同じ結晶構造を有している。これによって、下層電極と強誘電体との間の格子不整合及び仕事関数の差分が低減される。従って、界面はさらに安定する。本明細書において開示されるセラミック下層電極の多層電極システムを用いることによって、強誘電体層と下層電極との間の組成上の勾配が低減される。このように、界面状態及び組成勾配は、欠陥マイグレーション及びその後の欠陥混入を低減するように変えられる。

30 【0028】本発明の特定の実施例において、強誘電性素子は、シリコン又は二酸化シリコン等からなる基板上のRuO<sub>x</sub>などの導電性酸化物から成る下層電極を用いて構成される。鉛ジルコネートチタネートなどの強誘電体材料が下層電極上に堆積され、強誘電体層と下層電極との間の界面に導電性中間層が形成される。この中間層は、強誘電体層と電極との間の反応によって形成され、ここでは、Pb<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>となる。導電性上層電極が強誘電体層の上に堆積される。この上層電極は金属とすることが可能である。或いは、下層電極と同じ種類の材料(導電性酸化物)とすることもできる。この場合は、  
50 第2の中間層が界面に形成され得る。このようにして構

成された素子は、疲労、ブレイクダウン及びエージングによる劣化特性が改善されている。

【0029】

【実施例】本発明を実施例について以下に説明する。

【0030】図1に、本発明の一実施例である多層電極を有する強誘電性素子を示す。基板10は、集積回路における他の回路要素への接続を行うための導電体として働く。基板10には、シリコン、シリコンチップ上に形成されたシリコン酸化物の層、ガリウム砒素等が適用できる。もちろん、シリコン酸化物、ポリシリコン、注入されたシリコン等の層を有するシリコンチップ上に形成されて複合集積回路をなす各種回路要素を有する多層構造の基板を、基板10として用いることもできる。基板10上には、下層電極11が堆積されている。下層電極11上には、中間層12が形成されており、中間層12は、強誘電体材料の劣化を低減する。この劣化の低減が本発明の特徴であり、詳しくは以下に説明する。この中間層12は、セラミックの下層電極11と強誘電体の材料との反応によって形成される導電性化合物である。中間層12上には、鉛ジルコネートチタネート（PZT）などの強誘電体材料からなる強誘電体層13が堆積されている。層13は、1992年3月9日にSeshu B. Desuらにより出願され、本発明の承継人に譲渡された同時係属出願第848,389号「Ferroelectric Thin Films Made by Metallorganic Chemical Vapor Deposition」（特願平5-48347号）において開示されている方法によって堆積する。強誘電体層13上には、上層電極14が堆

積されており、上層電極14は、集積回路の他の要素へ接続されている。この上層電極14は、Pd、Au、又はAgなどの金属からなる。

【0031】図2に、本発明の他の実施例である多層電極を有する強誘電性素子を示す。図1に示す強誘電素子の構成要素と同様の構成要素には同じ符号を付している。この強誘電性素子では、上層電極14が下層電極11と同じタイプの材料（導電性酸化物）からなり、強誘電体層13と上層電極14との間に、第2の中間層15が形成されている。第2の中間層15は、強誘電体層13と上層電極14との間の界面で、強誘電体層13と下層電極11との間の界面での中間層12と同様に機能する。

【0032】現存する強誘電性コンデンサは、2つの金属電極の間に挟まれた強誘電体材料を用いて、つまり、中間層12又は第2の中間層15を用いずに構成されている。そのような構造のコンデンサには、上述した理由による強誘電体の劣化という欠点がある。

【0033】図1及び図2に示す本発明による多層電極構造においては、下層電極11は、 $\text{RuO}_x$ （ルテニウム酸化物）、 $\text{ReO}_x$ （レニウム酸化物）、 $\text{RhO}_x$ （ロジウム酸化物）、 $\text{IrO}_x$ （イリジウム酸化物）、 $\text{OsO}_x$ （オスミウム酸化物）等、以下に示す表1に挙げられるようなセラミック導電性酸化物（ $\text{MO}_x$ ）である。

【0034】

【表1】

セラミック下層電極	誘電体層	中間層	セラミック下層電極	誘電体層	中間層
RuOx	PbTiO <sub>3</sub> PZT BaTiO <sub>3</sub> SrTiO <sub>3</sub> Ba <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> TiO <sub>3</sub> Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> Sr <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> PbTiO <sub>3</sub> PZT BaTiO <sub>3</sub> SrTiO <sub>3</sub> Ba <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> TiO <sub>3</sub> Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> Sr <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub> Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub> Ba <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub> SrRuO <sub>3</sub> Ba <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7-y</sub> Bi <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub> SrRuO <sub>3</sub> La <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub> Pb <sub>2</sub> Re <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub> Pb <sub>2</sub> Re <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub> Ba <sub>2</sub> Re <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub> SrReO <sub>3</sub> Ba <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> Re <sub>2</sub> O <sub>7-y</sub> Bi <sub>2</sub> Re <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub> SrReO <sub>3</sub> La <sub>2</sub> Re <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub> Pb <sub>2</sub> Rh <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub> Pb <sub>2</sub> Rh <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub> Ba <sub>2</sub> Rh <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub> SrRhO <sub>3</sub> Ba <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> Rh <sub>2</sub> O <sub>7-y</sub> Bi <sub>2</sub> Rh <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub> SrRhO <sub>3</sub> La <sub>2</sub> Rh <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub>	IrOx	PbTiO <sub>3</sub> PZT BaTiO <sub>3</sub> SrTiO <sub>3</sub> Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> Sr <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Ba <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> TiO <sub>3</sub> PbTiO <sub>3</sub> PZT BaTiO <sub>3</sub> SrTiO <sub>3</sub> Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> Sr <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Ba <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> TiO <sub>3</sub>	Pb <sub>2</sub> Ir <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub> Pb <sub>2</sub> Ir <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub> Ba <sub>2</sub> Ir <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub> SrIrO <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> Ir <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub> SrIrO <sub>3</sub> La <sub>2</sub> Ir <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub> Ba <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> Ir <sub>2</sub> O <sub>7-y</sub> Pb <sub>2</sub> Os <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub> Pb <sub>2</sub> Os <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub> Ba <sub>2</sub> Os <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub> SrOsO <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> Os <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub> SrOsO <sub>3</sub> La <sub>2</sub> Os <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub> Ba <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> Os <sub>2</sub> O <sub>7-y</sub>
RcOx			OsOx		
RhOx					

【0035】一般に、強誘電体層13の材料は、化学式  $ABO_3$  によって表され得るペロブスカイト型結晶構造を有している。表1に挙げられるように、元素Aは、Ba、Pb、Sr、Bi等の大きな陽イオンであり、元素Bは、Ti、Nb等の比較的小さな陽イオンである。表1に挙げられている以外にも、元素Aには、Liが含まれ、元素Bには、Ta、Mg、Sn、W、及びZr等が含まれる。強誘電相において、ペロブスカイト構造は、通常、正方晶系、斜方晶系、又は菱面体晶系の構造である。下層電極11及び強誘電体層13はセラミック酸化物であるので、これらは非常によく似た結晶構造を有し

ている。格子不整合及び仕事関数の差分が低減される。  
 【0036】上層電極14は、図2に示すように下層電極11と同一材料（対称構造）とするか、図1に示すように異なる材料の電極とする（非対称構造）ことができる。対称構造において、中間層12及び第2の中間層15は、高温における電極/強誘電体/電極（ $MO_x/ABO_3/MO_x$ ）システム処理により形成することができる。一方、非対称構造においては、 $MO_x/ABO_3$  システムは、初期的にアニールすることにより強誘電体層13内及び中間層12内の所望の強誘電相を形成した後、上層電極14を堆積する。図1に示す場合における



上層電極14は、金属電極とすることができ、中間層12は下層電極11と強誘電体層13との間にのみ形成される。中間層12又は第2の中間層15は、高温での強誘電体と電極との反応によって形成される。中間層12又は第2の中間層15を形成する際の温度は、使用する強誘電体及び電極材料に依存する。中間層12又は第2の中間層15は、一般式 $A_2M_2O_{7-x}$ によって表すことができる。例えば、 $RuO_3$ 電極上の形成された鉛ジルコネートチタネート( $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ )強誘電体の場合を考える。この電極及び強誘電体を高温(500℃)でアニールすると、 $PbO$ (強誘電体から)と $RuO_3$ 電極との間の反応により中間層の鉛ルテネート( $Pb_2Ru_2O_7$ )が形成される。

【0037】中間層12又は第2の中間層15は、欠陥の移動及び混入の原因となる。下層電極11又は上層電極14と強誘電体層13との間の化学的電位の勾配を低減する働きをする。さらに、中間層12又は第2の中間層15の材料には、パイロクロール構造のものを通常は用いており、これらは本質的に導電性である。下層電極11及び導電性の中間層12は共に、多層電極を構成する。下層電極11は、 $Si$ 、 $Si/SiO_2$ (接着状態を良好にするために、 $Ti$ 又は $Ni$ から成る金属中間層を有する)、サファイヤ、 $MgO$ 、又は $Al_2O_3$ からなる基板10上に通常は堆積されている。基板10は、強誘電性素子の最終的なアプリケーションに応じて選択する。上記表1における基板のリストは全てを網羅しているわけではない。不揮発性メモリアプリケーションに対しては、 $Si$ 又は $Si/SiO_2$ 基板が一般的に用いられる。図1及び図2に示す電極及び層の堆積は、スパッタリング法、化学蒸着法、ゾルーゲル法、有機金属分解法、電子ビーム蒸着法など一般的な薄膜堆積技術のうちいずれかによって行う。例えば、 $RuO_3$ は上記技術によって各種基板上に堆積されている(Krusin-Elbaumらの「Conducting Transition Metal Oxides: Possibilities for  $RuO_3$  in VLSI Metallization」、J. Electrochem. Soc. \* Solid State Science and Technology, Vol. 135, No. 10, 1988, p. 2610、及び、Greenらの「Chemical Vapor Deposition of Ruthenium and Ruthenium Dioxide Films」、J. Electrochem. Soc., Vol. 132, p. 2677, 1985を参照されたい)。

【0038】強誘電体層13の下層電極11上への堆積には、膜中の均一性及び組成比が良好となるように、実行可能な薄膜堆積技術が用いられる。用いられる一般的な堆積技術は、ゾルーゲル法、MOCVD法、スパッタリング法等である。要求される強誘電特性を得るために、材料は、通常は、所望の構造、即ちペロブスカイト型構造を有していなくてはならない。この構造は、用いられる堆積工程の種類に応じて、その堆積中、又は堆積後のアニーリングによって得られる。上記特願平5-48347号では、強誘電体層13の形成に用いられる

堆積方法の例を挙げている。

【0039】最後に、上層電極14を、 $Pd$ 、 $Au$ 、 $Ag$ 、 $Pt$ 等を用いて、真空蒸着法、スパッタリング法等の一般的な薄膜堆積技術を用いて堆積する。強誘電体層及び電極の厚さ、均一性及び組成は処理条件に依存し、処理条件は所望の値を得るように変えることができる。

【0040】試験的手段として、本発明の一実施例である、強誘電体層13にPZT、下層電極11に $RuO_3$ 、上層電極14に $Pd$ 及び中間層12に $Pb_2Ru_2O_7$ を用いる図1に示す実施例を用いる。第1のサンプルとして、下層電極11の基板10への接着をより良くするために $Ti$ 中間層16を有する $Si/SiO_2$ 基板10上に、 $RuO_3$ を下層電極11として堆積した。第2のサンプルとして、 $RuO_3$ を、反応性イオンスパッタリング法によって別個に $Si$ 基板10上に堆積した。スパッタリングは、 $150^\circ C$ で $2.0 \times 10^{-4}$  torrの真空中で行った。その後、下層電極11上に、 $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  ( $x=0.53$ ) からなる強誘電体層13を、ゾルーゲル法及びスピコート法により堆積した。両サンプルを、制御された $O_2$ 雰囲気中で $400^\circ C$ から $700^\circ C$ までの範囲で $50^\circ C$ 間隔の温度でアニールした。次に、アニールしたサンプルに関してX線回折(XRD)観察を行い、存在する相を確認した。

【0041】図3に、各種アニーリング温度での $Si/RuO_3/PZT$ のX線回折(XRD)パターンを示す。図示されるパターンから、PZTペロブスカイト相が $550^\circ C$ 付近で形成され始め、 $600^\circ C$ で形成が完了することが分かる。これは、完全な強誘電相がこのシステムに対しては $600^\circ C$ で形成されることを示す。また、XRDパターンから、 $500^\circ C$ 付近でパイロクロール $Pb_2Ru_2O_7$ 相が形成されることが明らかである。即ち、下層電極11と強誘電体層13との間に、中間層12が形成される。この中間層12は、導電性であり、 $2 \times 10^{-4}$  オーム $cm$ オーダーの抵抗率を有している(Longoらの「 $Pb_2M_2O_7$ -Preparation and Properties of Oxygen Deficient Pyrochlores」、Mat. Res. Bull. 1, Vol. 4, 1969, p. 191を参照されたい)。

【0042】次に、PZTからなる強誘電体層13上に、 $1.5 \times 10^{-7}$  torrの真空中の電子ビーム蒸着法によって、パラジウム( $Pd$ )を用いて上層電極14を堆積した。

【0043】上述のように作製した強誘電性素子を、疲労、ブレイクダウン電圧及び加速エージングに関してテストすると、特性が改善されていることが分かる。このテストにおいて、基板10として $Si/SiO_2$ を有し、上層電極14として $Pd$ を有する、 $RuO_3$ (セラミック)下層電極11上( $Pd/RuO_3$ システム)及び $Pt$ (金属)の下層電極11上( $Pd/Pt$ システム)のそれぞれのPZT強誘電体層13の電気的特性を、同一組成( $x=0.53$ )及び同一アニーリング条

件(600℃)で比較した。

【0044】図4に、その比較結果を示す。図4では、金属及びセラミック電極上のそれぞれのPZTのブレイクダウン電圧を比較する。ここで、テスト機器を保護するために47KΩの抵抗を直列に用いた。Pd/PtシステムのPZT強誘電体層13に対するブレイクダウン電圧は、Pd/RuO<sub>2</sub>システムよりも低い。

【0045】図5に、RuO<sub>2</sub>下層電極11上及びPt下層電極11上のPZT強誘電体層13における加速エージングの効果の比較を示す。47KΩ直列抵抗を有するDC応力場では、Pd/RuO<sub>2</sub>システムのPZT強誘電体層13サンプルは分極損失がほとんどないが、Pd/PtシステムのPZT強誘電体層13サンプルでは時間に対する分極損失(エージング/疲労)が大きい。

【0046】図6に、テストのための電界(テスト場)として150KV/cm下でパルス波を用いた上記2つのシステムにおけるPZT強誘電体層13の通常の疲労特性を示す。図7には、高周波数で加速された疲労特性を示す。これらの両条件下で、セラミックRuO<sub>2</sub>下層電極11上のPZT強誘電体層13は、全く疲労を示さない。しかしながら、金属(Pt)下層電極11上のPZT強誘電体層13はかなり疲労がひどい。

【0047】図4乃至図7に示すデータから、Pd/Ptシステムの場合と比較して、Pd/RuO<sub>2</sub>システムのPZT強誘電体層13が最小の疲労及びエージングであり、ブレイクダウン電圧も高いことが分かる。さらに一般的には、これらの図から、本発明によるセラミック多層電極上では強誘電体層の劣化問題が最小となる効果が得られることが分かる。この効果は、本発明の他の実施例に対しても得られる。つまり、いかなるセラミック下層電極11(又は上層電極14)及び強誘電体層13に対しても、並びに下層電極11及び強誘電体層13のいかなる処理条件(堆積法、膜の組成及びアニーリング条件)においても、強誘電体層13とセラミック下層電極11との間に導電性酸化物である中間層12が形成されれば、この効果が得られる。

【0048】例えば、本発明の他の特定の実施例においては、強誘電体層13としてBaTiO<sub>3</sub>を、下層電極11及び上層電極14としてRiO<sub>2</sub>を、並びに中間層12及び第2の中間層15としてBa<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7-x</sub>を用いてもよい。本発明のさらに他の特定の実施例において、強誘電体層13としてBa<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>を、下層電極11及び上層電極14としてRuO<sub>2</sub>を、並びに中間層12及び第2の中間層15としてBa<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7-x</sub>を用いることもできる。

【0049】上記表1には、セラミック下層電極11又は上層電極14、用いられる強誘電体層13及び形成され得る中間層12又は第2の中間層15の幾つかの例が示されているが、表1に挙げられた材料が全てを網羅しているわけではない。強誘電体材料のリストは非常に大

きい。強誘電体層13として、一般式AB'B''O<sub>3</sub>及び一般式AA'BO<sub>3</sub>の多くの代替化合物が使用され得る。このタイプの化合物の良い例としては、PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>及びBa<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>が挙げられる。形成される中間層12又は第2の中間層15としては、AMnO<sub>3</sub>型の構造を採ることができる。例えば、強誘電体層SrTiO<sub>3</sub>は、RuO<sub>2</sub>電極上の中間層として、ペロブスカイト型SrRuO<sub>3</sub>形成する。前述したように、強誘電体層及び電極の堆積には、いずれの実行可能な処理をも用いることができる。例えば、上記特願平5-48347号において開示されている処理及び反応を強誘電体層の形成に用いることができる。適当な相、並びに中間層12及び第2の中間層15を生成するための各種強誘電体材料に対するアニーリング温度は、約400から700℃の範囲であるが、前述したように、多くの温度を用いた後、X線回折(XRD)技術によって適当な強誘電体相が完成されるポイントを決定することによって選択できる。

【0050】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明の多層電極によれば、強誘電性コンデンサにおける劣化問題を克服することのできる。特に、強誘電性コンデンサにおける疲労問題、低電圧ブレイクダウン問題、及びエージング問題を克服することのできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例による強誘電性素子の断面を示す正面図である。

【図2】本発明の他の実施例による強誘電性素子の図1と同様の断面を示す正面図である。

【図3】O<sub>2</sub>雰囲気において30分間400℃から700℃までの範囲で50℃間隔の各種温度でアニールしたSi/RuO<sub>2</sub>/PZTの組成における強誘電体層のXRDパターンである。

【図4】RuO<sub>2</sub>及びPtからなる下層電極上のPZT強誘電体層のブレイクダウン電圧の比較のための電流対電圧を示す図である。

【図5】RuO<sub>2</sub>及びPtからなる下層電極上のPZT強誘電体層の加速された時間効果特性を説明する分極対時間を示す図である。

【図6】交流パルス下でのRuO<sub>2</sub>及びPtからなる下層電極上のPZT強誘電体層の通常の疲労特性を示す図である。

【図7】交流パルス下でのRuO<sub>2</sub>及びPtからなる下層電極上のPZT強誘電体層の加速された疲労特性を説明する分極対時間を示す図である。

【符号の説明】

- 10 基板
- 11 下層電極
- 12 中間層
- 13 強誘電体層

15

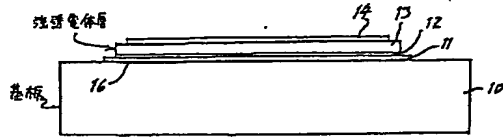
16

14 上層電極  
15 第2の中間層

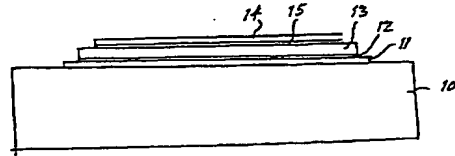
\* 16 Ti 中間層

\*

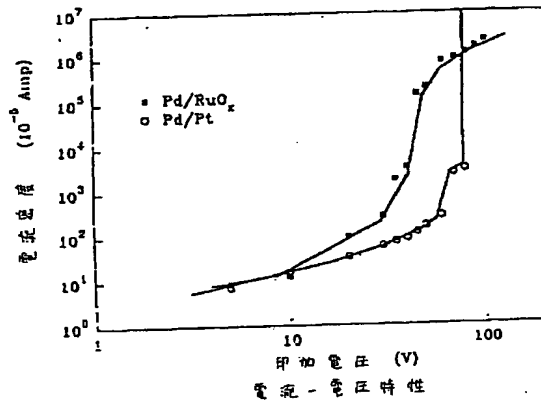
【図1】



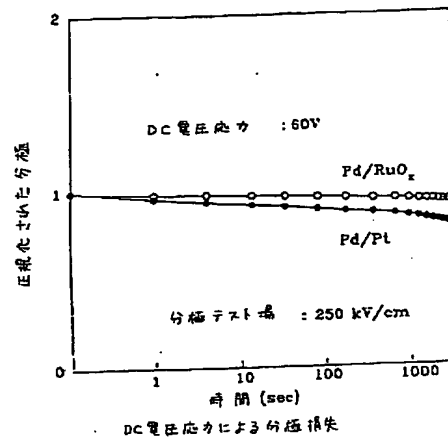
【図2】



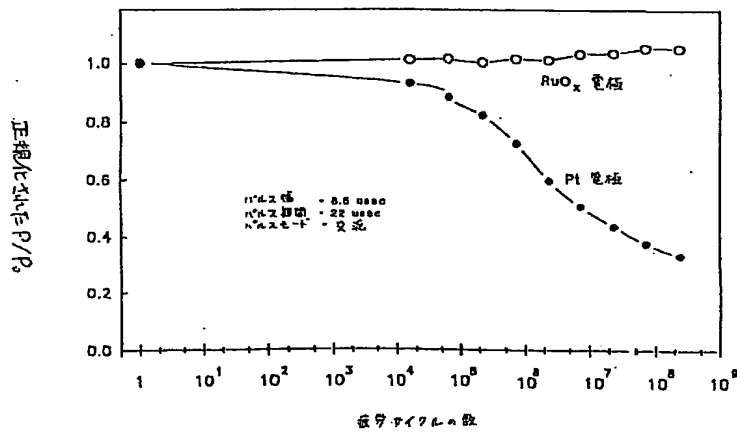
【図4】



【図5】

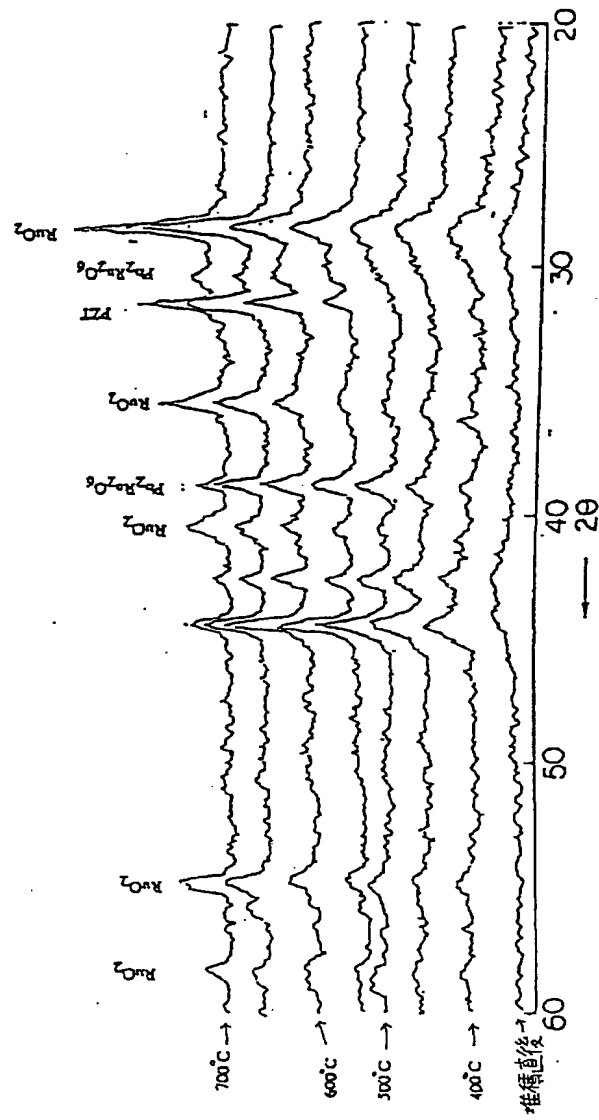


【図6】



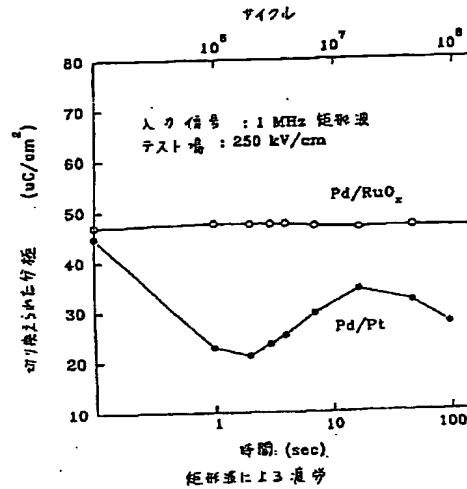
【図3】

XRD 結果



30分間 400 ~ 700°C の間 50°C 間隔 の温度で  
T = -12 L<sub>T</sub> = Si / RuO<sub>2</sub> / PZT ( 53 / 47 )

【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 イン ケイ、ユー  
アメリカ合衆国 バージニア 24061-  
0237, ブラックスバーグ, バージニア ポ  
リテクニク インスティテュート アン  
ド ステイト ユニバーシティ, ホールデ  
ン ホール 201

(72)発明者 チー ケイ、クォーク  
アメリカ合衆国 バージニア 24061-  
0237, ブラックスバーグ, バージニア ポ  
リテクニク インスティテュート アン  
ド ステイト ユニバーシティ, ホールデ  
ン ホール 201

(72)発明者 ディリップ ビジェ  
アメリカ合衆国 バージニア 24061-  
0237, ブラックスバーグ, バージニア ポ  
リテクニク インスティテュート アン  
ド ステイト ユニバーシティ, ホールデ  
ン ホール 201

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第6部門第4区分  
 【発行日】平成10年(1998)10月9日

【公開番号】特開平6-68529  
 【公開日】平成6年(1994)3月11日  
 【年通号数】公開特許公報6-686  
 【出願番号】特願平5-86509  
 【国際特許分類第6版】

G11B 9/02  
 // H01B 5/14  
 【FI】  
 G11B 9/02  
 H01B 5/14 Z

【手続補正書】

【提出日】平成9年2月7日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 基板、  
 (b) 該基板上の、導電性酸化物から構成されるセラミック下層電極、  
 (c) 該下層電極の上にある強誘電体材料からなる強誘電体層、  
 (d) 該下層電極と該強誘電体材料の膜との間にあって、該導電性酸化物及び該強誘電体材料の元素の導電性化合物から構成される導電性中間層、及び  
 (e) 該強誘電体材料の膜の上にある導電性上層電極を備えている強誘電性素子。

【請求項2】 前記強誘電体材料が、チタン酸ジルコン酸鉛、及び $ABO_3$ 型又は $AB'B''O_3$ 型の強誘電性化合物からなる群から選択され、AはPb、Ba、Bi、La、Li及びSrからなる群に属し、BはTi、Nb、Ta、Mg、Sn、W及びZrからなる群に属する請求項1に記載の強誘電性素子。

【請求項3】 前記下層電極が $RuO_x$ 、 $ReO_x$ 、 $RhO_x$ 、 $IrO_x$ 、及び $OsO_x$ からなる群から選択される導電性酸化物である請求項1に記載の強誘電性素子。

【請求項4】 前記導電性中間層が、前記下層電極と前記強誘電体材料との間の反応によって形成される $A_2M_2O_5$ 型、 $A_2M_2O_7-x$ 型及び $AMO_3$ 型の化合物からなる群から選択される導電性化合物から構成されており、ここで、AはPb、Bi、Ba、Sr、Li、及びLaからなる群から選択され、MはRu、Re、Rh、Ir及びOsからなる群から選択される請求項1に

記載の強誘電性素子。

【請求項5】 前記下層電極が、 $RuO_x$ 、 $ReO_x$ 、 $RhO_x$ 、 $IrO_x$ 、及び $OsO_x$ からなる群から選択される導電性酸化物であり、前記強誘電体材料が、チタン酸ジルコン酸鉛、及び $ABO_3$ 型の強誘電性化合物からなる群から選択され、AはPb、Ba、Bi、Li、La又はSrからなる群に属し、BはTi、Nb、Ta、Mg、Sn、W又はZrからなる群に属する請求項4に記載の強誘電性素子。

【請求項6】 前記上層電極が、Pd、Pt、W、Au及びAgからなる群から選択される金属から構成される請求項1に記載の強誘電性素子。

【請求項7】 前記強誘電体層と前記上層電極との間に配置され、導電性化合物から構成される第2の中間層を備えている請求項1に記載の強誘電性素子。

【請求項8】 前記第2の中間層が前記導電性中間層と同じ材料から構成される請求項7に記載の素子。

【請求項9】 前記基板が、シリコン、サファイヤ、酸化シリコン、酸化シリコンコーティングを有するシリコン、及びガリウム砒素からなる群から選択される材料から構成される請求項1に記載の素子。

【請求項10】 前記強誘電体層、下層電極及び上層電極が、スパッタリング法、CVD法、ゾルゲル法、電子ビーム蒸着法、有機金属分解法及びレーザアブレーション法の類の技術によって堆積される請求項1に記載の強誘電性素子。

【請求項11】 強誘電性素子を作製する方法であって、

(a) 基板の表面領域上に導電性酸化物を堆積してセラミック下層電極を形成する工程、

(b) 該下層電極上に強誘電体材料からなる強誘電体層を堆積する工程、

(c) 該下層電極及び該強誘電体層をアニールして該下層電極と該強誘電体層との界面に導電性化合物を生成し

て導電性中間層を形成する工程、及び

(d) 該強誘電体層の上に導電性上層電極を堆積する工程を包含する方法。

【請求項12】 前記強誘電体材料が、チタン酸ジルコン酸鉛、及び形態 $ABO_3$ 、又は $AB'B''O_3$ の強誘電性化合物からなる群から選択され、AはPb、Ba、Bi、Li、La又はSrからなる群に属し、BはTi、Nb、Ta、Mg、Sn、W又はZrからなる群に属する請求項11に記載の方法。

【請求項13】 前記下層電極が $RuO_x$ 、 $ReO_x$ 、 $RhO_x$ 、 $IrO_x$ 、及び $OsO_x$ からなる群から選択される導電性酸化物である請求項11に記載の方法。

【請求項14】 前記導電性中間層が、前記下層電極と前記強誘電体間の反応によって形成される $A_2M_2O_6$ 型、 $A_2M_2O_{7-x}$ 型又は $AMO_3$ 型の化合物からなる群から選択される導電性化合物から構成されており、ここで、AはPb、Ba、Sr、及びLaからなる群から選択され、MはRu、Re、Rh、Ir及びOsからなる群から選択される請求項11に記載の方法。

【請求項15】 前記下層電極が、 $RuO_x$ 、 $ReO_x$ 、 $RhO_x$ 、 $IrO_x$ 、及び $OsO_x$ からなる群から選択される導電性酸化物であり、前記強誘電体材料が、チタン酸ジルコン酸鉛、及び $ABO_3$ 型の強誘電性化合物からなる群から選択され、AはPb、Ba、Bi、Li、La又はSrからなる群に属し、BはTi、Nb、Ta、Mg、Sn、W又はZrからなる群に属する請求項14に記載の方法。

【請求項16】 前記上層電極が、Pd、Pt、W、Au及びAgからなる群から選択される金属から構成される請求項11に記載の方法。

【請求項17】 前記強誘電体層と前記上層電極との間に配置され、導電性化合物から構成される第2の中間層を形成する工程を包含する請求項11に記載の方法。

【請求項18】 前記第2の中間層が前記導電性中間層と同じ材料から構成される請求項17に記載の方法。

【請求項19】 前記基板が、シリコン、サファイヤ、酸化シリコン、酸化シリコンコーティングを有するシリコン、及びガリウム砒素からなる群から選択される材料から構成される請求項11に記載の方法。

【請求項20】 前記堆積する工程が、スパッタリング法、CVD法、ゾルーゲル法、電子ビーム蒸着法、有機金属分解法及びレーザアブレーション法の類の技術によって行われる請求項11に記載の方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正内容】

【0002】

【従来の技術】強誘電体が、情報の不揮発性記憶装置のための将来性のある材料として認識されてから久しい。これらの材料は本質的に誘電体であり、適切な電界の印加によって反転され得る自発分極を示す。これらの材料における分極Pは、外部電界Eにヒステリシスの応答し、それによって材料は電界が除去された後でも残留する双安定特性（分極の2つの異なる状態）を示す。強誘電体が不揮発性メモリ記憶装置に適切であるのは、このヒステリシス特性のためである。強誘電体の誘電性及び双安定特性を示す特性を、材料の分極状態に基づいて2値デジタル情報を記憶する強誘電性キャパシタを作製するために利用することができる。これによって、現在のSi及びGaAs超大規模集積回路技術へ強誘電体キャパシタを組み込んで商業用不揮発性ランダムアクセスメモリを作製する可能性が開かれる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、商業上実行可能なメモリ製品を利用可能とするためには、多くの問題を克服しなければならない。これらの問題のうち主要なもの1つに、強誘電性素子の劣化特性がある。劣化特性には、疲労、低電圧ブレイクダウン（絶縁破壊）、及びエージングがある。これらの劣化特性の共通の原因は、材料中の欠陥と、強誘電性キャパシタ内の強誘電体と電極との界面／粒界との間の反応である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】本発明は、上記従来技術の問題点を解決するためになされたものであり、強誘電性キャパシタにおける劣化問題を克服することのできる電極を提供することを目的とする。特に、本発明は、強誘電性キャパシタにおける疲労問題を克服することのできる電極を提供することを目的とする。又、本発明は、強誘電性キャパシタにおける低電圧ブレイクダウン問題を克服することのできる電極を提供することを目的とする。更に、本発明は、強誘電性キャパシタにおけるエージング問題を克服することのできる電極を提供することを目的とする。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】前記強誘電体材料が、チタン酸ジルコン酸

鉛、及び $ABO_3$ 型又は $AB'B''O_3$ 型の強誘電性化合物からなる群から選択され、AはPb、Ba、Bi、La、Li及びSrからなる群に属し、BはTi、Nb、Ta、Mg、Sn、W及びZrからなる群に属していてもよい。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】00011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】前記下層電極が、 $RuO_x$ 、 $ReO_x$ 、 $RhO_x$ 、 $IrO_x$ 、及び $OsO_x$ からなる群から選択される導電性酸化物であり、前記強誘電体材料が、チタン酸ジルコン酸鉛、及び $ABO_3$ 型の強誘電性化合物からなる群から選択され、AはPb、Ba、Bi、Li、La又はSrからなる群に属し、BはTi、Nb、Ta、Mg、Sn、W又はZrからなる群に属していてもよい。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】00018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】前記強誘電体材料が、チタン酸ジルコン酸鉛、及び形態 $ABO_3$ 又は $AB'B''O_3$ の強誘電性化合物からなる群から選択され、AはPb、Ba、Bi、Li、La又はSrからなる群に属し、BはTi、Nb、Ta、Mg、Sn、W又はZrからなる群に属していてもよい。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】00021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】前記下層電極が、 $RuO_x$ 、 $ReO_x$ 、 $RhO_x$ 、 $IrO_x$ 、及び $OsO_x$ からなる群から選択される導電性酸化物であり、前記強誘電体材料が、チタン酸ジルコン酸鉛、及び $ABO_3$ 型の強誘電性化合物からなる群から選択され、AはPb、Ba、Bi、Li、La又はSrからなる群に属し、BはTi、Nb、Ta、Mg、Sn、W又はZrからなる群に属していてもよい。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】00028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】本発明の特定の実施例において、強誘電性素子は、シリコン又は二酸化シリコン等からなる基板上の $RuO_x$ などの導電性酸化物から成る下層電極を用い

て構成される。チタン酸ジルコン酸鉛などの強誘電体材料が下層電極上に堆積され、強誘電体層と下層電極との間の界面に導電性中間層が形成される。この中間層は、強誘電体層と電極との間の反応によって形成され、ここでは、 $Pb_2Ru_2O_7-x$ となる。導電性上層電極が強誘電体層の上に堆積される。この上層電極は金属とすることが可能である。或いは、下層電極と同じ種類の材料（導電性酸化物）とすることもできる。この場合は、第2の中間層が界面に形成され得る。このようにして構成された素子は、疲労、ブレイクダウン及びエージングによる劣化特性が改善されている。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】00032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】現存する強誘電性キャパシタは、2つの金属電極の間に挟まれた強誘電体材料を用いて、つまり、中間層12又は第2の中間層15を用いずに構成されている。そのような構造のキャパシタには、上述した理由による強誘電体の劣化という欠点がある。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】00036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】上層電極14は、図2に示すように下層電極11と同一材料（対称構造）とするか、図1に示すように異なる材料の電極とする（非対称構造）ことができる。対称構造において、中間層12及び第2の中間層15は、高温における電極/強誘電体/電極（ $MO_x/ABO_3/MO_x$ ）システム処理により形成することができる。一方、非対称構造においては、 $MO_x/ABO_3$ システムは、初期的にアニールすることにより強誘電体層13内及び中間層12内の所望の強誘電相を形成した後、上層電極14を堆積する。図1に示す場合における上層電極14は、金属電極とすることができ、中間層12は下層電極11と強誘電体層13との間にのみ形成される。中間層12又は第2の中間層15は、高温での強誘電体と電極との反応によって形成される。中間層12又は第2の中間層15を形成する際の温度は、使用する強誘電体及び電極材料に依存する。中間層12又は第2の中間層15は、一般式 $A_2M_2O_7-x$ によって表すことができる。例えば、 $RuO_x$ 電極上の形成されたチタン酸ジルコン酸鉛（ $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ ）強誘電体の場合を考える。この電極及び強誘電体を高温（500℃）でアニールすると、 $PbO$ （強誘電体から）と $RuO_x$ 電極との間の反応により中間層の鉛ルテネート（ $Pb_2u_2O_6$ ）が形成される。

【手続補正12】



【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】00037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】中間層12又は第2の中間層15は、欠陥の移動及び混入の原因となる、下層電極11又は上層電極14と強誘電体層13との間の化学的電位の勾配を低減する働きをする。さらに、中間層12又は第2の中間層15の材料には、パイロクロア構造のものを通常は用いており、これらは本質的に導電性である。下層電極11及び導電性の中間層12は共に、多層電極を構成する。下層電極11は、Si、Si/SiO<sub>2</sub>（接着状態を良好にするために、Ti又はNiから成る金属中間層を有する）、サファイヤ、MgO、又はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる基板10上に通常は堆積されている。基板10は、強誘電性素子の最終的なアプリケーションに応じて選択する。上記表1における基板のリストは全てを網羅しているわけではない。不揮発性メモリアプリケーションに対しては、Si又はSi/SiO<sub>2</sub>基板が一般的に用いられる。図1及び図2に示す電極及び層の堆積は、スパッタリング法、化学蒸着法、ゾルゲル法、有機金属分解法、電子ビーム蒸着法など一般的な薄膜堆積技術のうちいずれかによって行う。例えば、RuO<sub>4</sub>は上記技術によって各種基板上に堆積されている（Krusin-Elbaumらの「Conducting Transition Metal Oxides: Possibilities for RuO<sub>2</sub> in VLSI Metallization」、J. Electrochem. Soc. \*Solid State Science and Technology, Vol. 135, No. 10, 1988, p. 2610、及びGreenらの「Chemical Vapor Deposition of Ruthenium and Ruthenium Dioxide Films」、J.

Electrochem. Soc., Vol. 132, p. 2677, 1985を参照されたい）。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】00041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】図3に、各種アニーリング温度でのSi/RuO<sub>2</sub>/PZTのX線回折（XRD）パターンを示す。図示されるパターンから、PZTペロブスカイト相が550℃付近で形成され始め、600℃で形成が完了することが分かる。これは、完全な強誘電相がこのシステムに対しては600℃で形成されることを示す。また、XRDパターンから、500℃付近でパイロクロアPb<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7-x</sub>相が形成されることが明らかである。即ち、下層電極11と強誘電体層13との間に、中間層12が形成される。この中間層12は、導電性であり、 $2 \times 10^{-4}$  オームcmオーダーの抵抗率を有している（Longoらの「Pb<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>7-x</sub> - Preparation and Properties of Oxygen Deficient Pyrochlores」、Mat. Res. Bull., Vol. 4, 1969, p. 191を参照されたい）。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】00050

【補正方法】変更

【補正内容】

【0050】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明の多層電極によれば、強誘電性キャパシタにおける劣化問題を克服することのできる。特に、強誘電性キャパシタにおける疲労問題、低電圧ブレイクダウン問題、及びエージング問題を克服することのできる。